る少量の淡褐色沈澱を濾去し、エーテル・アルコール混液中に滴下し、脱水し濾過、乾燥する。淡褐色粉末。試料 61.9mg: N/10 NaOH. 滴定値 17.51cc (F: 1.0556), 盲検値 19.20cc 試料 49.9mg: N/20 KBrO₃ 7.24cc C₂₂H₄₆O₁₇N₄Sb₇ 計算値 C 23.46, H 4.12, N 4.98, N (芳香族アミン) 3.04, Sb 43.28. 実験値 C 23.35, H 4.20, N 4.32, N (芳香族アミン) 3.74, Sb 44.15.

終りに臨み熱心な協力を頂いた豊島善次氏, 中村俊夫氏に深謝する。

郡は製絲・製薬工場（昭和23年11月21日受理）

Summary

For the purpose of obtaining neostibosan, diethylamine salt of *p*-aminophenylstibonic acid and that of antimonic acid was condensed and a new complex compound was obtained. This new compound was composed of 1 mol. each of the tri-acid of *p*-aminophenylstibonic acid, antimonic acid and diethylamine, and contained almost the same quantity of antimony as that in neostibosan. The carbon content of this compound was 3% less than that in neostibosan but in other properties, the two compounds resembled one another. The toxicity of the new complex compound was higher than that of neostibosan but the addition of glucose lowered its toxicity. (Received November 21, 1948)

29. 秋谷七郎, 能本乙彦,* 奥井誠一: 超音波の高分子化合物に対する作用（第1報）

Shichiro Akiya, Otohiko Nomoto* and Seiichi Okui: The Action of Supersonic Waves on High Molecular Compounds. I.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo and *Kobayashi Institute of Physical Research)

高分子化合物溶液に超音波を作用させた場合高分子化合物は一般に膠質學的並に化學的な變化を受ける。

Szaley¹⁾ は先づ澱粉、アラビヤゴム及びゼラチン等の親水膠質が超音波の作用により粘度の低下を示す事を認め、その原因を此等分子の解重合によるものとした。木村²⁾ もゼラチン、アラビヤゴム及びステアリン酸曹達等について同様の實驗を行ひ前二者が照射後著しく粘度の低下を示すが24時間放置すると元の値に回復すると報告して居る。其の他種々の高分子化合物に対しても Schmitt, Rommel³⁾, 佐田, 張崎⁴⁾, Thleme⁵⁾, 柴田⁶⁾, 小野⁷⁾, 岩井及戸島⁸⁾, 祖父江及河合⁹⁾ 等の實驗がある。超音波の之等の作用が其の強度によつて大いに異つて来る事は云ふ迄もないが、從來この強度の測定に適當な方法のなかつた關係上以上の實驗はこの點不充分で結果の比較も從つて正確を期し得ない。能本及奥井¹⁰⁾ は照射媒體中の音の輻射壓を測定する簡単な裝置を考案し、これを用ひて化學作用と強度との關係を吟味して、この裝置の實用可能なる事を確めた。本實驗でもこの裝置を用ひ超音波の強度と作用と言ふ點に特に考慮を拂ひ高分子化合物に対する超音波の作用について實驗したので此處に報告する。

實 驗 の 部

裝置: 超音波の發振回路は Hartley で、超音波發生に用ひた水晶板は直徑 5cm 厚さ 6mm のもので2枚を

- 1) A. Szaley: Z. phys. Chem. A 164, 234 [1933].
- 2) 木村 修: 日化 56, 842 [1935].
- 3) G. Schmid, O. Rommel: Z. phys. Chem A 185, 97 [1939]
- 4) 佐多, 張崎: Bull. Chem. Soc. Japan 15, 180 [1940]; 張崎: 日化, 66, 36 [1945]
- 5) E. Thleme: Phys. Z. 39, 384 [1938]
- 6) 柴田圭一: 東工試, 32, 12 [1937]
- 7) 小野宗三郎: 物理化學, 14, 25 [1940]
- 8) 岩井, 戸島: 日化, 66, 35 [1945]
- 9) 祖父江, 河合: 高分子化學, 2, 272 [1945]
- 10) 能本, 奥井: J. Phys. Soc. Japan 3, 47 [1948]

X軸の正の向きを反対にして重ね合せ電氣的に並列に接続した。周波数は 470KC である。強度の測定には前述の能本等の方法を用いた。即ち照射管内に圓型の盤を吊し、之に及ぼす音の輻射壓を天秤で測定する方法である。挿入する盤は徑 1.5cm 中空硝子製のもので中空で音の反射を完全にする。照射液を入れる管は二重壁の間に冷却水を通して温度の上昇を防ぐやうにしてある。

1) ヴィスコース アルカリセルローズ(脱脂綿より製す)と二硫化炭素より常法によりヴィスコースを作り之を蒸留水に溶して種々の濃度の溶液を作り、超音波を照射して Ostwald の粘度計を用ひて粘度の減少を檢した。

先づ照射時間を長くすれば粘度も低下するが更に強度を増せば粘度低下も著しい。この場合用ひた強度は15mmの圓盤に 0.3g 重及び 0.5g 重の輻射壓 (0.3g重=166erg/cm² 0.5g重=277erg/cm²) で行つた。第1表は各濃度に於て照射時間を變へた時の粘度を示したもので之を圖示すれば第1表第1圖の如くなる。

第 1 表

	A 液 (8.06g/l)	B 液 (4.90g/l)	C液 (2.50g/l)	D液 (1.82g/l)
照 射 時 間	η_{sp} (強度0.5g重)	η_{sp} (強度0.5g重)	η_{sp} (強度0.3g重)	η_{sp} (強度 0.3g重)
0 (原 液)	6.97	4.25	2.00	1.48
1	6.60	4.05	1.905	1.35
3	5.68	3.75	1.85	1.26
5	5.08	3.17	1.76	1.07
10	4.15	-	1.68	1.00
15	-	-	1.59	0.93
20	2.90	-	-	-
30	2.95	2.04	1.22	0.97
60	2.60	-	1.07	-

第 1 圖

第 2 圖
照射時間 5 分

次に強度を變へて各濃度について比粘度 (η_{sp}) の減少を示したものが第2表及び第2圖で照射時間は何れも5分間である。ここで認められることは強度が 0.2g 重 (100erg/cm²) を越えたところで作用が強くなり始める事である。この事について更に第3表で示す様に (照射時間×輻射壓) の値を一定にして實驗を行つたところ確かにこの傾向が認められる。強度の強くなるにつれて溶質の崩壊も増大するが、第3圖から知られるように一定以下の弱い超音波は長時間作用させても有効でなく、又一定以上強いものでは急に有効になる。更に C液 (1.82g/l) E液 (27.0g/l) F液 (14.2g/l) G液 (4.8g/l) H液 (2.35g/l) について intrinsic viscosity (η_{sp}/c) を求めこれを $[\eta]$ で表はすとこのものは溶質の分子量に比例する量である。そこで原液の η_{sp}/c を $[\eta_0]$ で表はし $\frac{[\eta']}{[\eta_0]}$ で分解率を示すものとすれば第4圖の如くなり中間の濃度で一番粘度の低下率が著しい事わかる。

第 3 圖

第 2 表

	E液 η_{sp}	F液 η_{sp}	G液 η_{sp}	H液 η_{sp}	I液 η_{sp}
濃度	27.0g/l	14.2g/l	4.8g/l	2.35g/l	1.44g/l
強度					
原液	5.36	5.05	4.00	1.825	1.125
0.1	5.23	4.68	3.81	1.735	1.075
0.2	5.07	4.25	3.77	1.680	0.887
0.3	4.64	3.78	3.54	1.519	0.791
0.4	4.23	2.82	3.26	1.360	0.745
0.5	3.74	2.18	2.69	1.347	0.633
0.6	3.75	—	—	—	—
0.7	3.35	—	—	—	—

第 4 圖
照射時間 5 分ノ分解率

第 3 表

強度 及 照射時間	0.1g重60分	0.2g重30分	0.3g重20分
η_{sp}	4.66	3.51	3.27
強度 及 照射時間	0.4g重15分	0.5g重12分	0.6g重10分
η_{sp}	3.24	3.32	2.68

2) メチルセルローズ 綿繊維を Dimethyl 硫酸と苛性曹達を用いてメチル化し熱湯に不溶、冷水に可溶性な部分を集める。(OCH₃ 含量約22%) 之を蒸留水に溶かして 0.2%溶液を作つた。この溶液を前述の冷却装置のある照射管に入れ強度 0.5g重及び 0.3g重の輻射壓で 5分から2時間まで照射して Ostwald 粘度

計を用ひて粘度の低下をしらべた。この場合照射時間 10分迄粘度の低下著しく30分で略一定値に達する事がわかる。

次に強度による粘度の低下の相違を見れば第5表第6圖に示す如き結果が得られ、強度の増加と共に大體直線的に作用も強まりヴィスコースの場合と幾分異つた様子を示す。又 0.5%, 0.2%, 0.1%と濃度を變へて照射した後同じ濃度に稀釋して粘度を測定してみると何れも同じ粘度を示し、この附近の濃度では濃度の差異による分解率變化のない事がわかつた。尙第4表で D.P. とあるのは平均重合度で Staudinger の粘度則

第 4 表

	強度 0.5g重		強度 0.3g重	
照射時間	η_{sp}	D.P.	η_{sp}	D.P.
0 (原液)	0.750	340	0.750	340
5 (分)	0.440	200	0.530	240
10	0.310	150	0.420	190
15	0.250	120	0.305	140
20	0.204	93	0.240	110
30	0.111	50	0.155	70
60	0.088	40	0.105	46
120	0.071	31	0.082	37

($\eta_{sp}/c=K_mP$, $K_m=11 \times 10^{-4}$) から計算した。尙原液と照射液について Barger 分子量測定法の秋谷改良法¹¹⁾を用いて兩者の分子量の比を求めた處分解率は Staudinger 式から得た値と大體一致した値を得た。結果を綜合すれば次の如くなる。

第5表

強 度	η_{sp}
原 液	0.750
0.1g重	0.650
0.2	0.621
0.3	0.53
0.4	0.48
0.5	0.44
0.6	0.35

第5圖

第6圖
照射時間 5分

3) **Schweizer 試薬に溶解せる纖維素** Schweizer 試薬に綿纖維素を溶解し 0.5%の溶液とする。この溶液について同じやうに超音波を照射すると第5圖で示す如く強度 0.5g重では3分間で急激に粘度は下降しそれ以後では餘り變化はない。強度 0.5g重及 0.3g重共に10分照射で既に溶液は混濁を帶び30分迄は少しづつ粘度の低下を來すが、それ以上の照射では溶液は崩れて纖維素が析出する爲粘度は急激に上昇し混濁度は愈々増す。(第6表) 強度を變へて3分づつ照射した結果は第7表で示す如く大體メチルセルローズに似た傾向を認める事が出来る。濃度の變化による分解率については 0.5%以下の濃度ではメチルセルローズの場合と同じく變化はなかつた。

第6表

照射時間	強度 0.5g重		強度 0.3g重	
	η_{sp}	D.P	η_{sp}	D.P
原 液	1.333	533	1.333	533
3(分)	0.907	362	1.152	460
5	0.874	350	1.080	430
10	0.799	320	0.882	352
20	0.774	310	0.790	316
30	0.754	301	0.760	304
40	粘度 上昇	-	-	↑

第7表

強 度	η_{sp}
原 液	1.33
0.1(g重)	1.22
0.2	1.15
0.3	1.03
0.4	0.94
0.5	0.96
0.6	0.82

第7圖

東京大學醫學部藥學科 小林理學研究所

(昭和23年12月4日受理)

Summary

Supersonic waves, when played on compounds of higher molecules, give rise to colloidal and chemical changes in their solutions. Supersonic waves were applied, while measuring intensities, on the

11) 秋谷: 本誌 57, 967 (1937)

solutions of viscose and methylcellulose and Schweizer reagent solution of cotton cellulose and the decrease in their viscosity was measured by Ostwald's viscosimeter. All three solutions showed greater decrease in viscosity by the increase in the intensity of supersonic waves but viscose solution showed greatest decrease in a concentration around 1.5%. No change in the decrease rate of viscosity was seen in the methylcellulose solution due to intensity in concentrations under 0.5%. The average rate of polymerization reached 30 when supersonic waves of 0.5g weight intensity (radiation pressure bearing on a disc 1.5cm in diameter equal to ca. 277 erg/cm² when converted to energy density in the solution) was radiated for 30 minutes.

Cotton cellulose dissolved in Schweizer reagent showed remarkable decrease in viscosity by 3-minutes radiation of 0.5g weight density but the decrease become gradual after that, the solution decomposing completely with radiation over 30 minutes, precipitating cellulose. (Received December 4, 1948)

30. 片柳益二郎: 2-Amino-4-styryl-chinolin 誘導體の合成

(異項環アンモニウム鹽色素の製法 VIII)

Masujiro Katayanagi: Preparation of Heterocyclic Ammonium Salt Dyes. VIII. Syntheses of 2-Amino 4-styrylquinoline Derivatives.
(The Tokugawa Institute for Biological Research and the Society of Biological Physics and Chemistry)

前報に於て、著者は 4-Phenoxychinaldinjodmethylat と芳香族アルデヒドとの縮合に於て、觸媒アミン類の作用を明かにしたが、¹⁾ 異性體である 2-Phenoxyepidinjodmethylat と芳香族アルデヒドとの縮合に對する、アミン類の作用を吟味すると共に、2-Amino-4-styryl 色素を合成し、藥理的試験に供しようとした。

然るに 2-Phenoxyepidinjodmethylat に於ては、豫期の反應が起らず、C₂ 位の Phenoxy 基、C₄ 位のメチル基共に 4-Phenoxychinaldinjodmethylat の場合に比較し、可成の差があることが認められた。

其の 1 は、C₂ 位の Phenoxy 基は分子量小さな NH₃ 又は CH₃-NH₂ 以外の第 1、第 2 級アミンによる酒精中の置換反應に抵抗し、之を強行しようとするれば、N-Methyl-lepidin、又は 2,4'-Monomethincyanin (Iso-cyanin) が生成し、目的の Styryl 色素が得られない事である。

其の 2 は、C₄ 位のメチル基も活性を減じ、アルデヒドとの縮合に抵抗を示すことである。即ち 2-Phenoxy-lepidinjodmethylat と Piperonal とを 1—2 モルの NH₃ 又は CH₃NH₂ を觸媒とし、酒精中縮合せしめるも 2-Aminostyryl 色素は得られず、夫々 Zp 274—275°, Zp 265° の 2-Amino、又は 2-Methylaminolepidinjodmethylat が得られる。(C₂H₅)₂NH、(C₂H₅)₃N を觸媒とすれば Fp 130—132° の N-Methyllepidon と Zp 168° 赤色の 1,4,1'-Trimethyl-2'-phenoxy-2,4'-monomethincyanin の混合物が得られる。更にビペリデンを觸媒とすれば含水酒精中、豫期される 2-Piperidyl-lepidin 鹽は得られず、主として N-Methyllepidon を得る。

此等の事實は 4-Phenoxychinaldin 鹽が 4-Aminostyryl 色素、又は 4-Piperidyl-chinaldinjodmethylat を與へることに比し 2-Phenoxyepidin 鹽の兩置換基の反應性が減退して居ることを示すものである。

依て、2-Phenoxyepidinjodalkylat からの 2-Aminostyryl 色素の合成を、2-Aminolepidinjodalkylat からの色素合成に変更し、先ず 2-Chlorlepidin から 2-Aminolepidin を經て其の Jodmethylat を作るため、2-Chlor-lepidin とアミン類との交換分解を沸騰フェノール中行ひ、略々満足な收量でアミノ置換體を得た。Jodmethylat は鹽基と Jodmethyl とを直接又は酒精中加熱する方法に依つた。其等の成績體を第 1 表に一括する。

1) 片柳: 昭 23, 5. 藥學會例會講演 (未刊)